

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-340830

(43)Date of publication of application : 27.11.2002

(51)Int.Cl.

G01N 27/12
G01N 27/22

(21)Application number : 2001-141914

(71)Applicant : MITSUBISHI HEAVY IND LTD

(22)Date of filing : 11.05.2001

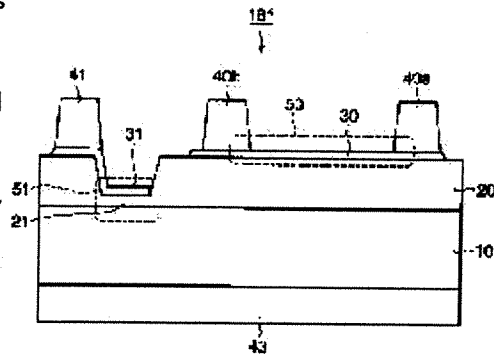
(72)Inventor : YONEKURA YOSHIMICHI
KUREYA MASAYUKI
NOMARU YUJI
OKUDA AKIHISA

(54) HYDROGEN GAS DETECTING DEVICE AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a hydrogen gas detecting device capable of accurately, quickly and easily detecting a leakage of the hydrogen gas even under the non-oxygen environment such as the inert gas atmosphere and vacuum.

SOLUTION: This hydrogen gas detecting device is provided with a first and a second insulating films 20 and 21 provided in a surface of a semiconductor substrate 10, a first detecting part 50 provided on the first insulating film 20 and having a first Pd thin film 30 mainly composed of Pd, and a second detecting part 51 provided on the second insulating film 21 and having a second Pd thin film 31 mainly composed of Pd and an electrode 43 formed of a conductor ohmic-connected to a back surface of the semiconductor substrate 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's]

decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-340830
(P2002-340830A)

(43) 公開日 平成14年11月27日 (2002. 11. 27)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 1 N 27/12		G 0 1 N 27/12	B 2 G 0 4 6
27/22		27/22	A 2 G 0 6 0

審査請求 未請求 請求項の数19 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2001-141914(P2001-141914)

(22) 出願日 平成13年5月11日 (2001. 5. 11)

(71) 出願人 000006208

三菱重工業株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番1号

(72) 発明者 米倉 義道

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(72) 発明者 呉屋 真之

神奈川県横浜市金沢区幸浦一丁目8番地1

三菱重工業株式会社基盤技術研究所内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外5名)

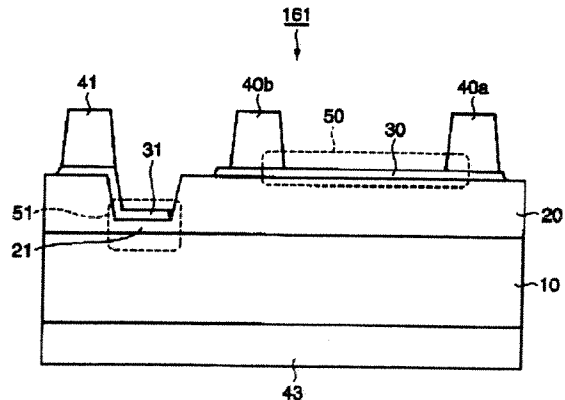
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 水素ガス検出装置及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 不活性ガス雰囲気や真空中などの無酸素環境下であっても高精度かつ迅速かつ容易に水素ガスの漏洩を検出することができる水素ガス検出装置及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 半導体基板10の表面に設けられた第1及び第2の絶縁膜20、21と、第1の絶縁膜20上に設けられたPdを主成分とする第1のPd薄膜30を有する第1の検知部50と、第2の絶縁膜21上に設けられたPdを主成分とする第2のPd薄膜31と、半導体基板10の裏面にオーミック性接続された導体からなる電極43とを有する第2の検知部51とを具備する。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 無酸素環境下で水素ガスの濃度を検出する水素ガス検出装置において、半導体基板の表面に設けられた第 1 及び第 2 の絶縁膜と、

前記第 1 の絶縁膜上に設けられた Pd を主成分とする第 1 の Pd 薄膜を有する第 1 の検知部と、前記第 2 の絶縁膜上に設けられた Pd を主成分とする第 2 の Pd 薄膜と、前記半導体基板の裏面にオーミック性接続された導体からなる電極とを有する第 2 の検知部と、を具備することを特徴とする水素ガス検出装置。

【請求項 2】 前記第 1 の検知部は、Pd を主成分とする第 1 の Pd 薄膜の電気抵抗を計測することを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 3】 前記第 2 の検知部は、Pd を主成分とする第 2 の Pd 薄膜と前記裏面電極との間に電圧を印加して静電容量を計測することを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 4】 前記第 1 の絶縁膜の厚さが 300 nm 以上であることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 5】 前記第 2 の絶縁膜の厚さが 20～150 nm の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 6】 前記半導体基板はシリコンを主成分とするものであることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 7】 前記第 1 及び第 2 の絶縁膜は、それぞれ酸化シリコンを主成分とするものであることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 8】 前記第 1 の検知部は、前記第 1 の絶縁膜と前記第 1 の Pd 薄膜との間に挿入された 50 nm 以下の膜厚の Cr 又は Ti を主成分とする薄膜をさらに有することを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 9】 前記第 1 の絶縁膜と前記第 1 の Pd 薄膜との積層界面において該第 1 の絶縁膜表面は積層前にオゾンに曝されていること、および、前記第 2 の絶縁膜と前記第 2 の Pd 薄膜との積層界面において該第 2 の絶縁膜表面は積層前にオゾンに曝されていることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 10】 前記第 1 の絶縁膜と前記第 1 の Pd 薄膜との積層界面において該第 1 の絶縁膜表面は積層前に酸素プラズマに曝されていること、および、前記第 2 の絶縁膜と前記第 2 の Pd 薄膜との積層界面において該第 2 の絶縁膜表面は積層前に酸素プラズマに曝されていることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 11】 さらに、前記半導体基板の裏面に発熱体を有することを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 12】 さらに、前記半導体基板の表面に設けられた第 3 の絶縁膜と、この第 3 の絶縁膜の上に形成された Pd を主成分とする第 3 の Pd 薄膜とを有し、これら第 3 の絶縁膜及び第 3 の Pd 薄膜と前記裏面電極とに

より第 3 の検知部が形成されることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 13】 前記第 3 の検知部は、前記第 3 の Pd 薄膜と前記裏面電極との間に電圧を印加して電流を計測することを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 14】 前記第 3 の Pd 薄膜と半導体基板との間に形成された前記第 3 の絶縁膜の厚さが 1～3 nm の範囲であることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 15】 前記第 3 の絶縁膜は、酸化シリコンを主成分とすることを特徴とする請求項 1 記載の装置。

【請求項 16】 無酸素環境下で水素ガスの濃度を検出する水素ガス検出装置の製造方法において、

(i) 半導体基板の表面に第 1 及び第 2 の絶縁膜を形成する工程と、

(ii) 前記第 1 の絶縁膜の表面をオゾンに曝した後に、該第 1 の絶縁膜の上に Pd を主成分とする第 1 の Pd 薄膜を形成して第 1 の検知部を得る工程と、

(iii) 前記第 2 の絶縁膜の表面をオゾンに曝した後に、該第 2 の絶縁膜の上に Pd を主成分とする第 2 の Pd 薄膜を形成し、さらに前記半導体基板の裏面にオーミック性接続された導体からなる電極を形成して第 2 の検知部を得る工程と、を具備することを特徴とする水素ガス検出装置の製造方法。

【請求項 17】 無酸素環境下で水素ガスの濃度を検出する水素ガス検出装置の製造方法において、

(i) 半導体基板の上に第 1 及び第 2 の絶縁膜を形成する工程と、

(ii) 前記第 1 の絶縁膜の表面を酸素プラズマに曝した後に、該第 1 の絶縁膜の上に Pd を主成分とする第 1 の Pd 薄膜を形成して第 1 の検知部を得る工程と、

(iii) 前記第 2 の絶縁膜の表面を酸素プラズマに曝した後に、該第 2 の絶縁膜の上に Pd を主成分とする第 2 の Pd 薄膜を形成し、さらに前記半導体基板の裏面にオーミック性接続された導体からなる電極を形成して第 2 の検知部を得る工程と、を具備することを特徴とする水素ガス検出装置の製造方法。

【請求項 18】 さらに、シリコン表面をオゾンに曝して第 3 の絶縁膜を形成することを特徴とする請求項 16 又は 17 のいずれか一方に記載の製造方法。

【請求項 19】 さらに、シリコン表面を酸素プラズマに曝して第 3 の絶縁膜を形成することを特徴とする請求項 16 又は 17 のいずれか一方に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、不活性ガス雰囲気中や宇宙空間などの真空中での、無酸素環境下で水素ガスの濃度を検出する水素ガス検出装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 水素ガスセンサとして接触燃焼式、半導体式、固体電解質式など各種方式のものが存在するが、

これら従来型の水素ガスセンサは何れも不活性ガス雰囲気中や真空中などの無酸素環境下では作動せず、空気などの酸素を含む気体との共存のもとでのみ動作するものである。

【0003】従来の水素ガスセンサを用いて、窒素、ヘリウム等の不活性ガスで満たした防爆雰囲気中に設置されている圧縮水素ガスを貯蔵する容器、あるいは液化水素を貯蔵する容器において、発生のおそれがある水素ガスの漏洩を検知するために採用されている従来の検知方法について図9～図11を参照してその概要を説明する。圧縮水素ガス又は液化水素の貯蔵容器110は爆発防止のために不活性ガスを満たした容器120によって周囲を取り囲まれている。不活性ガス容器120にはサンプリング配管130が連通し、この配管130を介して水素ガスセンサ160にサンプルガスが採取されるようになっている。なお、符号131は空気導入配管、符号140は吸引ポンプ、符号150、151は流量調整弁、符号152は混合器をそれぞれ示す。

【0004】このような従来の漏洩検知方法においては、不活性ガスを満たした容器120内の雰囲気の一部を、サンプリング配管130、流量調整弁150を介して混合器152まで吸引ポンプ140により吸引して導く。また、水素ガスのサンプリング開始とほぼ同時に流量調整弁151を開け、配管131を介して空気を混合器152に導入する。混合器152内ではサンプリングガスと空気とが十分に混合された後に、混合気体となって従来型の水素ガスセンサ160に導かれ、水素ガスの漏洩を検知するようにしている。

【0005】図10は防爆雰囲気中に設置された液化水素貯蔵容器における他の従来の水素ガス漏洩検知方法を示す模式図である。圧縮水素ガス又は液化水素の貯蔵容器111は、断熱材121を介して不活性ガスを満たした容器120によって周囲を取り囲まれている。サンプリングラインは実質的に上述の方法と同じである。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上述した従来の水素ガス漏洩検知方法には次の(1)～(3)に掲げのような問題がある。

【0007】(1)サンプリング配管を通してポンプで吸引しているため、ガス漏洩があった場合に、その検出に要する時間が長くなる。

【0008】(2)漏洩検知を行いたい場所が多数存在する場合には、吸引配管と吸引ポンプを多数設置する必要があり、設置場所スペースの制約から検出可能な点数に限りがある。

【0009】(3)宇宙空間、月面、他の惑星上などの酸素を含む大気が存在しない無酸素環境下では、別途に酸素ガスもセンサに供給する必要がある。

【0010】図11には別の従来例を示す。水素貯蔵容器111は真空断熱容器122の中に収納されている。

この漏洩検知方式では、水素ガスの漏洩のおそれがある場所が真空であるため、その雰囲気をサンプリングすることができない。このため、真空断熱容器122に圧力計161を取り付け、容器122の内圧の上昇を検知するようにしている。しかし、この方式では、内圧の上昇が、水素貯蔵容器111からの水素ガスの漏洩に起因するものであるのか、大気が真空断熱容器122の内部に侵入したことに起因するものであるのかの判別をすることができないという欠点がある。

10 【0011】また、従来の水素ガスセンサは、検出感度の上限が概ね1000ppm程度であるので、それ以上に高濃度の水素まで検知する必要がある場合には、センサに導入する前にサンプリングガスを十分に希釈する必要があるという問題もある。

【0012】本発明は上記の課題を解決するためになされたものであって、不活性ガス雰囲気や真空中などの無酸素環境下であっても高精度かつ迅速かつ容易に水素ガスの漏洩を検出することができる水素ガス検出装置及びその製造方法を提供することを目的とする。

20 【0013】

【課題を解決するための手段】本発明に係る水素ガス検出装置は、無酸素環境下で水素ガスの濃度を検出する水素ガス検出装置において、半導体基板の表面に設けられた第1及び第2の絶縁膜と、前記第1の絶縁膜上に設けられたPdを主成分とする第1のPd薄膜を有する第1の検知部と、前記第2の絶縁膜上に設けられたPdを主成分とする第2のPd薄膜と、前記半導体基板の裏面にオーミック性接続された導体からなる電極とを有する第2の検知部と、を具備することを特徴とする。

30 【0014】本発明に係る水素ガス検出装置の製造方法は、無酸素環境下で水素ガスの濃度を検出する水素ガス検出装置の製造方法において、(i)半導体基板の表面に第1及び第2の絶縁膜を形成する工程と、(ii)前記第1の絶縁膜の表面をオゾンに曝した後に、該第1の絶縁膜の上にPdを主成分とする第1のPd薄膜を形成して第1の検知部を得る工程と、(iii)前記第2の絶縁膜の表面をオゾンに曝した後に、該第2の絶縁膜の上にPdを主成分とする第2のPd薄膜を形成し、さらに前記半導体基板の裏面にオーミック性接続された導体からなる電極を形成して第2の検知部を得る工程と、を具備することを特徴とする。

40 【0015】また、本発明に係る水素ガス検出装置の製造方法は、無酸素環境下で水素ガスの濃度を検出する水素ガス検出装置の製造方法において、(i)半導体基板の上に第1及び第2の絶縁膜を形成する工程と、(ii)前記第1の絶縁膜の表面を酸素プラズマに曝した後に、該第1の絶縁膜の上にPdを主成分とする第1のPd薄膜を形成して第1の検知部を得る工程と、(iii)前記第2の絶縁膜の表面を酸素プラズマに曝した後に、該第2の絶縁膜の上にPdを主成分とする第2のPd薄膜を

形成し、さらに前記半導体基板の裏面にオーミック性接続された導体からなる電極を形成して第2の検知部を得る工程と、を具備することを特徴とする。

【0016】上記の第1の検知部は、Pdを主成分とする第1のPd薄膜の電気抵抗を計測するものである。また、第2の検知部は、Pdを主成分とする第2のPd薄膜と前記裏面電極との間に電圧を印加して静電容量を計測するものである。この場合に、第1の絶縁膜の厚さを300nm以上とすることが好ましい。第1の絶縁膜の厚さが300nmを下回ると第1のPd薄膜と半導体基板との間の静電容量が増加して、第2の検知部の動作に影響を及ぼすおそれがあるので、その下限値を300nmとした。なお、第1の絶縁膜の厚さの上限値は特に限定されるものではないが、製造上の制約から1μmあたりが事実上の上限値となる。

【0017】また、第2の絶縁膜の厚さを20~150nmの範囲とすることが好ましい。第2の絶縁膜の厚さが20nmを下回ると絶縁性が不十分になり、第2のPd薄膜と裏面電極との間に電圧を印加した時に微小電流が流れて安定した静電容量計測が困難になるおそれがあるので、その下限値を20nmとした。一方、第2の絶縁膜の厚さが150nmを上回ると第2のPd薄膜と半導体基板との間の静電容量が著しく減少して検出感度が低下するおそれがあるので、その上限値を150nmとした。

【0018】さらに、第1の検知部は、第1の絶縁膜と第1のPd薄膜との間に挿入された50nm以下の膜厚のCr又はTiを主成分とする薄膜を有することが好ましい。Cr又はTi薄膜の厚さが50nmを上回ると検出感度が低下するおそれがあるので、その上限値を50nmとした。

【0019】また、第1の絶縁膜と第1のPd薄膜との積層界面において該第1の絶縁膜表面は積層前にオゾンに曝されていること、および、第2の絶縁膜と第2のPd薄膜との積層界面において該第2の絶縁膜表面は積層前にオゾンに曝されていることが望ましく、また、第1の絶縁膜と第1のPd薄膜との積層界面において該第1の絶縁膜表面は積層前に酸素プラズマに曝されていること、および、第2の絶縁膜と第2のPd薄膜との積層界面において該第2の絶縁膜表面は積層前に酸素プラズマに曝されていることが望ましい。

【0020】さらに、半導体基板の裏面に発熱体を有することが望ましい。動作時に発熱体を発熱させて素子の温度を上昇させると、水素に曝されたときの素子の応答速度が飛躍的に向上するからである。

【0021】さらに、半導体基板の表面に設けられた第3の絶縁膜と、この第3の絶縁膜の上に形成されたPdを主成分とする第3のPd薄膜とを有し、これら第3の絶縁膜及び第3のPd薄膜と前記裏面電極とにより第3の検知部が形成されることが望ましい。この第3の検知

部は、第3のPd薄膜と裏面電極との間に電圧を印加して電流を計測するものである。

【0022】また、第3のPd薄膜と半導体基板との間に形成された第3の絶縁膜の厚さを1~3nmの範囲とすることが好ましい。第3の絶縁膜の厚さが1nmを下回ると膜厚の均一性を確保することが困難になり、第3のPd薄膜と半導体基板とが直接接触して電氣的に短絡し、検出感度が低下するので、その下限値を1nmとした。一方、第3の絶縁膜の厚さが3nmを上回ると第3のPd薄膜と半導体基板とが電氣的に絶縁されて、電圧を印加した場合であっても電流が流れなくなるという問題を生じるので、その上限値を3nmとした。

【0023】

【発明の実施の形態】以下、添付の図面を参照して本発明の種々の好ましい実施の形態について説明する。

【0024】(第1の実施形態)図1は本発明の第1の実施形態に係る水素ガス検出装置(水素ガス検出素子)を示す断面模式図である。n型Si基板10の表面側にはSiO₂を主成分とする第1及び第2の絶縁膜20, 21と、Pdを主成分とする第1及び第2のPd薄膜30, 31と、電極40a, 40b, 41とがそれぞれ設けられ、Si基板10の裏面側には裏面電極43が設けられている。第1のPd薄膜30はその両側に電圧を印加されると第1の検知部50として機能するものであり、第2のPd薄膜31および第2の絶縁膜21および半導体基板10は電圧を印加されると第2の検知部51として機能するものである。すなわち、第1の検知部50では一対の電極40a, 40b間の電気抵抗を計測することで水素濃度を知ることができ、第2の検知部51では電極41, 43間の静電容量を計測することで水素濃度を知ることができる。

【0025】第1の絶縁膜20の膜厚は500~1000nm(0.5~1μm)の範囲にあり、第2の絶縁膜21の膜厚は20~150nmの範囲にある。第2の絶縁膜21は、Si基板10の一部を湿式エッチング法またはドライエッチング法を用いて選択的に除去して開口部とした後に、該開口部を酸化処理することにより形成されたものである。

【0026】第1のPd薄膜30は、Pdを主成分とし、CrまたはNiまたはAgを50%以下の原子数比となるように合金化された膜厚20~100nmの金属膜からなり、第1の絶縁膜20の上に矩形状または多数の折り返し部を持つ蛇行形状に形成されている。第1のPd薄膜30の実質的両端部には膜厚0.5~1μmの一対の電極40a, 40bが形成されている。

【0027】第2のPd薄膜31も同様にPdを主成分とし、CrまたはNiまたはAgを50%以下の原子数比となるように合金化された膜厚20~100nmの金属膜からなる。この第2のPd薄膜31は第1及び第2の絶縁膜20, 21に跨って形成されている。すなわ

ち、第2のPd薄膜31の一端側は第2の絶縁膜21の上に形成され、第2のPd薄膜31の他端側は第1の絶縁膜20の上に形成されている。さらに、他端側の第2のPd薄膜31の上には膜厚0.5~1 μ mの電極41が形成されている。

【0028】表面電極40a, 40b, 41はAl, Ni, Au, Ag, Ti, Cr等を主成分とする単層または2層以上の多層の電極膜からなり、裏面電極43も実質的にこれと同じ材質からなる単層または2層以上の多層の電極膜からなるものである。

【0029】このうち電極40a, 40bは、第1の絶縁膜20の上の第1のPd薄膜30を第1の検知部50として機能させるために外部の電気回路（図示せず）とAl, Au等を主成分とするワイヤーを介して接続されている。一方、電極41, 43は、第2の絶縁膜21の上の第2のPd薄膜31を第2の検知部51として機能させるために外部の電気回路（図示せず）とAl, Au等を主成分とするワイヤーを介して接続されている。

【0030】次に、図2の(a)~(m)を参照しながら本実施形態の水素ガス検出装置の製造方法について説明する。

【0031】(a)本実施形態で用いたSi基板10は、Asを不純物としてドーピングし、抵抗率が $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ であり、厚さ0.5mmのn型Si単結晶基板上に、P（リン）を不純物としてドーピングした抵抗率が $15 \Omega \cdot \text{cm}$ で、厚さ20 μ mのn型Si膜をエピタキシャル成長させたものを用いた。まず、基板10の表面に自然に形成された酸化膜を湿式エッチングにより除去し、基板表面の清浄化処理を行った。

【0032】(b)次に、不活性ガスで希釈したモノシランおよび酸素を原料ガスとする化学蒸着法（CVD法）により、第1の絶縁膜として膜厚1 μ mのSiO₂膜20をSi基板10の表面に形成した。この絶縁膜形成工程は、モノシランおよび亜酸化窒素を原料ガスとする化学蒸着法、TEOS、酸素を原料ガスとする化学蒸着法、TEOS、オゾンを経原料ガスとする化学蒸着法、TEOSの熱分解による化学蒸着法、あるいはRFスパッタ法により形成することもできる。

【0033】(c)次に、基板のSiO₂膜の上にフォトリジストを塗布し、レジスト塗膜をパターン露光し、現像する。これにより第2の絶縁膜21が形成されるべき開口部をもつ所定のマスクパターン200が得られた。なお、マスクパターン200の開口部のサイズは0.5mm \times 0.5mmとした。

【0034】(d)マスクパターン200の開口部に露出したSiO₂膜のみを湿式エッチング法により選択的に除去した。湿式エッチング条件は、弗化水素と弗化アンモニウムとの混合水溶液を用いて室温で5分間の浸漬とした。なお、湿式エッチング法の代わりとしてプラズマドライエッチング法を用いることもできる。

【0035】(e)マスクパターン200として用いたフォトリジストをアセトン等の溶剤により洗浄除去した。レジスト除去後、大気中で紫外線を照射し、照射部で発生するオゾンに曝すことにより表面の清浄化を行った。なお、オゾン曝露の代わりとして酸素プラズマ曝露を行ってもよい。

【0036】(f)次いで、Si基板を純酸素ガス中で熱処理し、上記工程(e)までで形成したSi基板の露出部分を酸化させることにより、第2の絶縁膜としてのSiO₂膜21を形成した。本実施形態では、大気圧の酸素中で、800 $^{\circ}\text{C} \times 10$ 時間の熱処理により厚さ20nmのSiO₂絶縁膜21が得られた。この工程では基板10の裏面にも酸化層21bが同時に形成される。

【0037】(g)前記工程(f)において基板裏面に形成された不要な酸化層21bを除去する際に、Si基板10の表面側を保護するためにフォトリジスト201を塗布して保護マスクを形成する。

【0038】(h)湿式エッチングにより裏面側の酸化層21bを除去した。

【0039】(i)次いで、基板10の裏面を覆うように裏面電極43を形成する。本実施形態では、真空蒸着法により膜厚100nmのTi、膜厚200nmのAl、膜厚500nmのNiの三層膜を順次積層して裏面電極43とした。このようにしてSi基板10とオーミック性接触とすることができる。なお、裏面電極43はスパッタ法を用いて形成することもできる。

【0040】(j)アセトン洗浄により基板表面側のフォトリジスト膜201を除去した。レジスト除去後、大気中で紫外線を照射し、照射部で発生するオゾンにより基板表面の清浄化を行った。なお、オゾン曝露の代わりとして酸素プラズマ曝露を行っても同様の効果を得ることができる。

【0041】(k)本実施形態では、ステンレス箔のマスクを用いて、膜厚15nmのCr膜、膜厚50nmの原子数比で10%Crと90%Pdを含有するPdCr合金からなる第1のPd薄膜30を真空蒸着法により順次形成した。第1のPd薄膜30を形成する箇所は、膜厚1 μ mの第1絶縁膜20の上面部である。マスクの形状は、幅1mmで、長さ200mmの複数の折り返し部分を持つ蛇行形状をなすものである。膜厚15nmのCr膜はPd薄膜30の密着性を向上させるために挿入したものであるが、Cr膜の代わりにTi膜を挿入しても同様の効果がある。マスクには、フォトリジストを塗布し、フォトマスクを用いて部分的に露光を行い、感光部を現像処理により除去したものを用いてもよい。この方法によれば、さらに微細な線幅を得ることができる。あるいは、基板全面に真空蒸着法により薄膜を形成した後に、フォトリジスト、フォトマスクを用いた露光・現像工程によりレジストパターンを形成し、不要部分を湿式または乾式のエッチング法を用いて除去することにより

パターンを形成することもできる。また、第1のPd薄膜30は、スパッタ法により形成することもできる。さらに、第1のPd薄膜30の成分はPdを主成分とし、Cr, Ni, Ag等を任意の組成に調製した合金とすることもできる。

【0042】(1)前記工程(k)と同様の方法を用いて、膜厚50nmの原子数比で10%のCrと90%のPdとの合金からなる第2のPd薄膜31を真空蒸着法により順次形成した。この第2のPd薄膜31を形成する箇所は、膜厚20nmの第2のSiO₂絶縁膜21から膜厚1μm(1000nm)の第1のSiO₂絶縁膜20までに跨っている。

【0043】(m)前記工程(k), (1)と同様の方法を用いて、膜厚15nmのCr膜と膜厚500nmのNi膜との二層からなる電極40a, 40b, 41をそれぞれ積層形成した。すなわち、一對の電極40a, 40bは蛇行形状の第1のPd薄膜30の両端部の上に形成した。これら一對の電極40a, 40bと裏面電極43とをリード線で外部回路(図示せず)に接続することにより第1の検知部50を形成した。また、単一の電極41は第2のPd薄膜31の上に形成した。この表面側の電極41と裏面電極43とをリード線で外部回路(図示せず)に接続することにより第2の検知部51を形成した。このようにして作製された第1及び第2の検知部50, 51を備えた水素ガス検出装置161は、無酸素環境下であっても水素を高感度に検出することができるものである。

【0044】次に、図3を参照して第1の検知部50の動作特性について説明する。

【0045】図3は横軸に水素濃度(体積%)をとり、縦軸に抵抗値変化(相対値)をとって両者の相関について調べた結果を示す特性線図である。大気圧の窒素ガス中に少量の水素ガスを添加混合しただけの無酸素環境下で第1の検知部50の電気抵抗の変化(電極40a, 40b間の抵抗値変化)を計測した。純窒素ガス中での抵抗値を1(基準値)として各種の水素ガス濃度についての抵抗値をそれぞれ相対値として表示した。図中にて特性線Aは計測結果を示したものであり、これから明らかなように水素曝露により第1の検知部50の抵抗値が上昇し、無酸素環境下であっても5%以上の濃度の水素検出が可能であること、および、第1の検知部50の抵抗値は水素濃度5%までの低濃度領域ではほぼ正比例して増減することが判明した。また、第1の検知部50は、濃度が100%の水素ガスに曝露しても素子が故障することは無く、水素ガスセンサとして無酸素環境下で安定した性能を有することが確認された。さらに、真空中の水素に対しても同様の水素検出性能を有することも確認された。

【0046】本実施形態の装置において第1の検知部50が水素に曝されると、水素がPdを主成分とする薄膜

30の内部に拡散して、結晶格子内部に入り込み、電子が流れにくくなるために抵抗率の増加として計測されるものである。

【0047】次に、図4を参照して第2の検知部51の動作特性について説明する。

【0048】図4は横軸に水素濃度(ppm)をとり、縦軸に静電容量(相対値)をとって両者の相関について調べた結果を示す特性線図である。大気圧の窒素ガス中に少量の水素ガスを添加混合しただけの無酸素環境下で第2の検知部51の静電容量の変化(電極41, 43間の静電容量)を計測した。具体的には水素濃度を0~1000ppmの範囲で種々変えて電極41, 43間に0.5Vの一定電圧を印加し、そのときの静電容量をそれぞれ計測した。

【0049】図中にて特性線Bは計測結果を示したものであり、これから明らかなように150ppm以下の低濃度の水素に曝露されることにより第2検知部51の静電容量が急激に上昇するので、低濃度領域においてその感度が非常に高いということが判明した。また、第2の検知部51は、濃度が100%の水素ガスに曝露しても素子が故障することは無く、水素ガスセンサとして無酸素環境下で安定した性能を有することが確認された。さらに、真空中の水素に対しても同様の水素検出性能を有することも確認された。

【0050】本実施形態の装置において第2の検知部51が水素に曝されると、水素がPdを主成分とする薄膜31の内部に拡散して、第2の絶縁膜21との界面に電気双極子が形成され、これが静電容量の増加として計測されるものである。

【0051】上記実施形態の装置によれば、2つの異なる機能をもつ第1及び第2の検知部を備えているので、酸素がまったく無い不活性ガス雰囲気または宇宙空間のような真空中などの無酸素の環境下であっても高感度かつ確実に水素を検出することができる。また、本実施例の装置では、低濃度領域ばかりでなく、高濃度領域の水素まで計測することが可能である。

【0052】(第2の実施形態)図5は本発明の第2の実施形態に係る水素ガス検出装置(水素ガス検出素子)を示す断面模式図である。なお、本実施形態が上記第1の実施形態と共通する部分の説明は省略する。

【0053】本実施形態の水素ガス検出装置161Aでは、裏面電極43に接して厚さ1μm(1000nm)のSiO₂絶縁膜60を設けるとともに、さらにSiO₂絶縁膜60の上にNi-Cr系合金等の導体薄膜からなる発熱体61を形成した。この発熱体61はリード線を介して電源回路(図示せず)に接続され、給電により抵抗発熱するようになっている。

【0054】本実施形態の装置161Aは、発熱体61に給電して発生するジュール熱で素子の温度を上昇させ、水素曝露した場合の応答速度の向上を図ったもので

ある。このような装置では、素子の温度を60～100℃の範囲内で任意の温度に一定に保持するために測温素子（図示せず）を設けるとともに、発熱体61に供給する電流量を制御する制御器（図示せず）を設けている。

【0055】本実施形態の装置によれば、Pdを主成分とする薄膜中での水素の拡散速度が速くなり、水素漏洩検出に要する時間を大幅に短くすることができ、具体的には検出所要時間がおよそ0.1秒間となり、高応答性能を有することが確認された。

【0056】（第3の実施形態）図6は本発明の第3の実施形態に係る水素ガス検出装置（水素ガス検出素子）を示す断面模式図である。なお、本実施形態が上記第1及び第2の実施形態と共通する部分の説明は省略する。

【0057】本実施形態の水素ガス検出装置161Bでは、さらに第3の検出部52を設けている。この第3の検知部52は、上記第2の検知部51と実質的に同じ構造をもつものであるが、Si基板10の上に形成するSiO₂を主成分とする第3の絶縁膜22の膜厚が第2の絶縁膜21とは異ならせている。すなわち、第3の絶縁膜22の厚さを1.5～3.0nmとし、第2の絶縁膜21の厚さよりも薄くしている。

【0058】第3の絶縁膜22の作製方法について説明する。第3の絶縁膜22は、エッチングによりSi基板10の表面を露出させた後に、硫酸と過酸化水素水との混合溶液に所定時間だけ浸漬させ、溶液から引き上げ、超純水を用いて洗浄する。その後、大気中で紫外線を照射して発生するオゾンに曝すことにより厚さ2nmの絶縁膜を形成した。なお、オゾン曝露に代えて、酸素プラズマ曝露を用いても同様の絶縁膜22を得ることが可能である。

【0059】次に、図7を参照して第3の検知部52での水素検出動作について説明する。図7は横軸に水素濃度（ppm）をとり、縦軸に電流（相対値）をとって、両者の相関について調べた結果を示す特性線図である。大気圧の窒素ガス中に少量の水素ガスを添加混合しただけの無酸素環境下で電極43に対してマイナス0.5Vの電圧を電極42に印加した時に両電極42、43間に流れる電流を各種の水素濃度環境下でそれぞれ計測した。図中にて特性線Cは計測結果を示したものであり、これから明らかなように無酸素環境下であっても、水素曝露により電流値が増加し、1300ppm以下の低濃度の水素を高感度に検出できることが判明した。また、濃度100%の水素に曝しても素子が故障することは無く、真空中に漏洩した水素に対しても同様の水素検出性能をもつことが確認された。

【0060】本実施形態の第3の検知部52が水素に曝されると、水素がPdを主成分とする第3のPd薄膜32の内部に拡散して、絶縁膜22との界面のポテンシャル障壁を低下させるので、これが電極42、43間を流れる電流の増加として計測されるものである。

【0061】本実施形態によれば、異なる機能の3種類の検知部50、51、52を組み合わせられているので、酸素がまったく存在しない不活性ガス雰囲気または宇宙空間のような真空中などの無酸素の環境下であっても高感度かつ確実に水素を検出することができる。

【0062】（第4の実施形態）図8は本発明の第4の実施形態に係る水素ガス検出装置（水素ガス検出素子）を示す断面模式図である。なお、本実施形態が上記第1～第3の実施形態と共通する部分の説明は省略する。本実施形態では複数の水素ガス検出装置を液化水素貯蔵容器の各所に取り付けて、水素の漏洩検出に用いた例について説明する。

【0063】液化水素貯蔵容器111は真空断熱容器122により周囲を取り囲まれている。この真空断熱容器122の外壁には6つの水素ガス検出装置161a～161fがそれぞれ適所に取り付けられている。これらの水素ガス検出装置161a～161fは、真空断熱容器122の真空を破ることなく各配線171a～171fを介して制御器180の入力側にそれぞれ接続されている。この制御器180の出力側は図示しないディスプレイ装置およびアラーム装置の各電源回路にそれぞれ接続されている。

【0064】制御器180のCPUは、各水素ガス検出装置161a～161fから検出信号がそれぞれ入力されると、メモリから所定の数式データを読み出し、検出信号から得られる実測値情報と所定の数式とに基づいて演算を実行し、水素濃度を求める。そして、求めた水素濃度および計測位置をディスプレイ装置の画面上に表示するとともに、少なくとも1つの水素濃度値が所定の閾値を超えた場合はアラーム装置に警報信号を送って警報を鳴らし、オペレータに水素漏洩が発生したことを報知する。

【0065】本実施形態では、大規模設備である液化水素貯蔵容器のどの箇所に水素ガスの漏洩が発生したのかを高感度かつ高濃度範囲で迅速確実に検出することができるので、真空断熱容器方式の液化水素貯蔵容器における安全性と信頼性を格段に向上させることができる。

【0066】

【発明の効果】本発明によれば、酸素がまったく無い無酸素環境下であっても高感度かつ迅速確実に水素の漏洩を検出することができる。本発明の装置は、地球上の設備のみに限られることなく、宇宙空間、月面、あるいは他の惑星上の設備に対しても適用することが可能であり、広範囲の用途をもつものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施形態に係る水素ガス検出装置を示す拡大断面図。

【図2】（a）～（m）は本発明の実施形態に係る水素ガス検出装置の製造方法を説明するためのフローチャート。

【図3】抵抗値変化と水素濃度との相関を示す特性線図。

【図4】静電容量（相対値）と水素濃度（体積％）との相関を示す特性線図。

【図5】本発明の第2の実施形態に係る水素ガス検出装置を示す拡大断面図。

【図6】本発明の第3の実施形態に係る水素ガス検出装置を示す拡大断面図。

【図7】電流（相対値）と水素濃度との相関を示す特性線図。

【図8】本発明の第4の実施形態に係る水素ガス検出装置を漏洩ガスの検出用として備えた液化水素貯蔵容器を模式的に示す構成ブロック図。

【図9】防爆雰囲気中に設置された圧縮水素貯蔵容器における従来の漏洩検知方法を模式的に示す構成ブロック図。

【図10】防爆雰囲気中に設置された液化水素貯蔵容器における他の従来の漏洩検知方法を模式的に示す構成ブロック図。

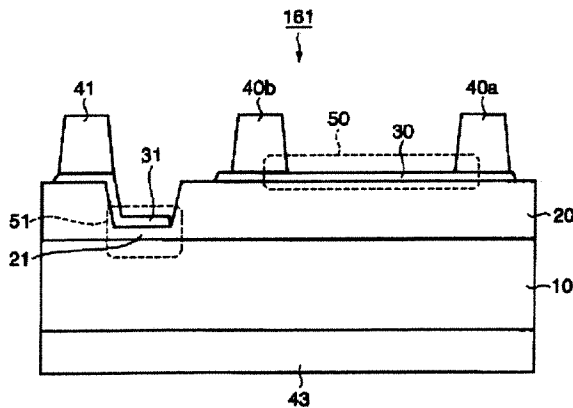
【図11】真空断熱容器中に設置されている液化水素貯蔵容器

* 蔵容器を示す模式図。

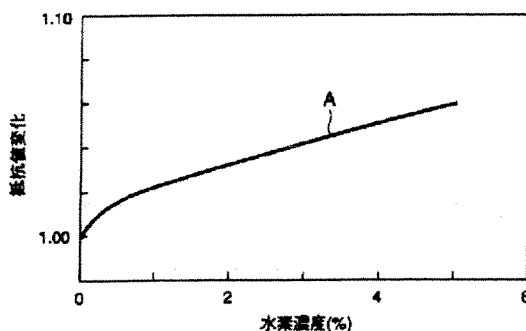
【符号の説明】

- 10…半導体基板、
20…第1の絶縁膜、
21…第2の絶縁膜、
22…第3の絶縁膜、
30…第1のPd薄膜、
31…第2のPd薄膜、
32…第3のPd薄膜、
40a, 40b, 41, 42…電極（電極膜）、
43…裏面電極、
50…第1の検知部、
51…第2の検知部、
52…第3の検知部、
111…液化水素貯蔵容器、
122…真空断熱容器、
161, 161A, 161B, 161a~161f…水素ガス検出装置、
171a~171f…配線、
180…制御装置。

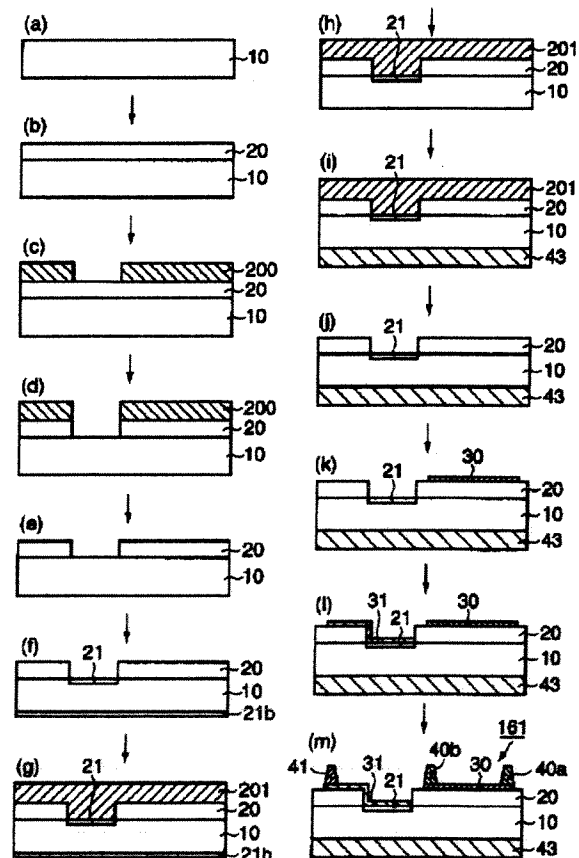
【図1】



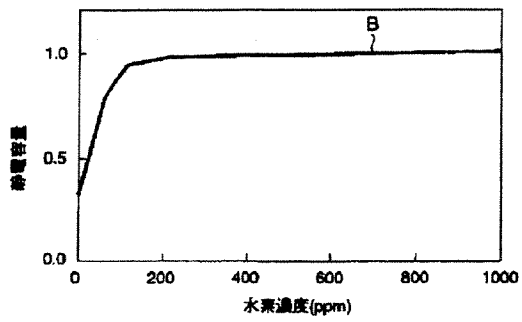
【図3】



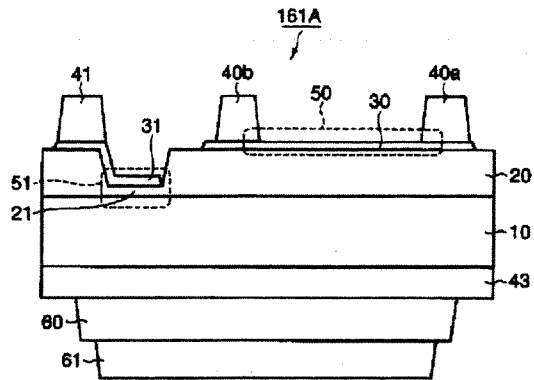
【図2】



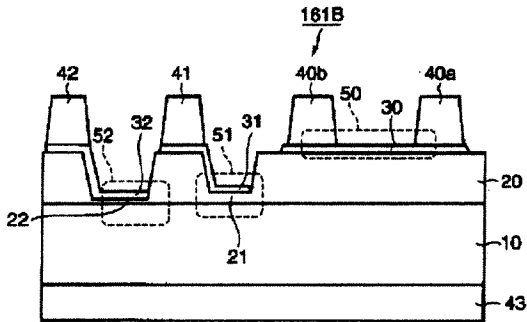
【図4】



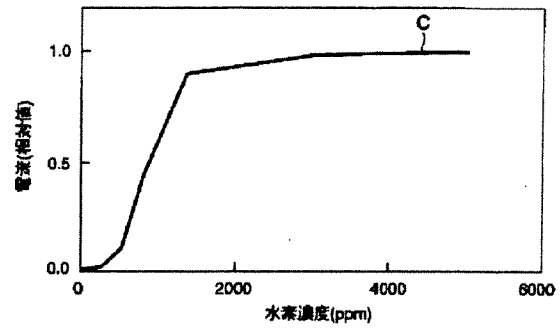
【図5】



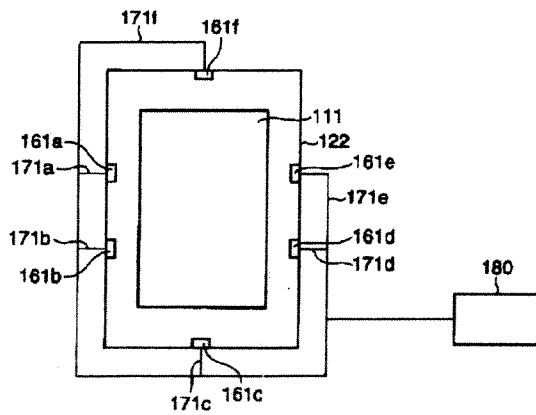
【図6】



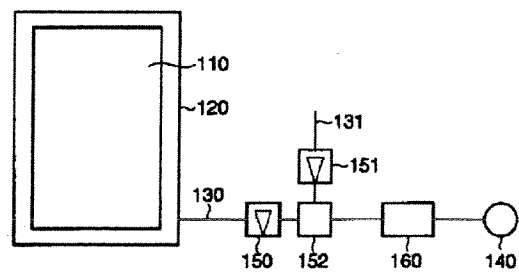
【図7】



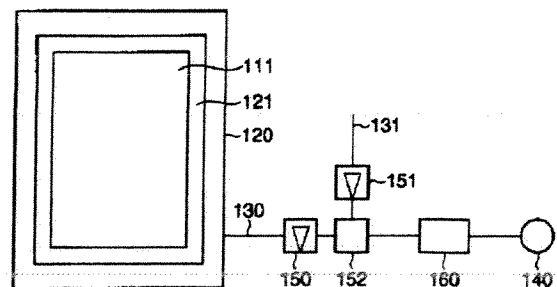
【図8】



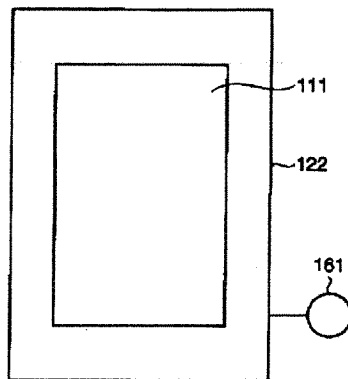
【図9】



【図10】



【図11】



フロントページの続き

(72)発明者 能丸 裕次
愛知県名古屋市港区大江町10番地 三菱重
工業株式会社名古屋航空宇宙システム製作
所内

(72)発明者 奥田 晃久
愛知県名古屋市港区大江町10番地 三菱重
工業株式会社名古屋航空宇宙システム製作
所内

Fターム(参考) 2G046 AA01 AA05 BA01 BA09 BB02
BB04 EA02 EA09 FB00 FE29
FE38
2G060 AA01 AB03 AE19 AF10 BA09
JA01